

(9)

Cite No. ?

JP S52-23986

A method of making a stack, comprising depositing a metal layer on a base material by sputtering, the metal layer comprises a material selected from the group consisting of Cu, Ag, Au, Zn, cadmium, Al, titan, Sn, Pb, vanadium, tantalum, chromium, molybdenum, manganese, iron, cobalt, rhodium, iridium, nickel, palladium, and platinum, the thickness of the metal layer is between 0.5Å to 100Å, and coating an adhesive agent on the metal layer. The method can enhance an adhesion of the adhesive agent.

①日本国特許庁
特許公報

②特許出願公告
昭52-23986

③Int.Cl. ²	識別記号	④日本分類	庁内整理番号	⑤公告	昭和52年(1977)6月28日
C 23 C 15/00		12 A 27	7128-42		
B 05 D 3/00		13(7) D 62	7128-42		発明の数 1
B 32 B 15/08		24(7) A 12	7006-37		
C 09 J 5/02		25(9) A 3	2102-37		
		24(5) A 02	7102-48		(全 9 頁)

1

2

⑥接着性の改良された積層体の製造法

⑦特 願 昭46-51087
⑧出 願 昭46(1971)7月12日
公 開 昭48-17577
⑨昭48(1973)3月6日

⑩発 明 者 総山武夫
大津市園山2の5
同 浅水孝雄
大津市北大路1の5の28
同 林健二
大津市園山2の13の1
同 小川正幸
同所
同 広瀬正一
京都市右京区太秦安井車道町2-1
同 篠原康夫
大津市園山2の4の13の3

⑪出 願 人 東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2の2
⑫代 理 人 弁理士 小川一美

⑬特許請求の範囲

1 基体表面に直流スパッタリングあるいは直流重畳の高周波スパッタリングあるいは高周波スパッタリングにより銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、チタン、錫、鉛、バナジウム、タングステン、クロム、モリブデン、マンガン、鉄、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金のうちの1種または2種以上の合金またはこれらの少くとも1種が主成分で上記以外の他の元素との混合からなる合金を重量平均厚みで0.5 Å~100 Å付着したのち、これに接着剤あるいは塗布剤を塗布することを特徴とする接着性の改良された積層体の製造法。

発明の詳細な説明

本発明は有機物質固体、無機物質固体さらには

これら両者の混成複合固体などの固体表面に各種有機化合物からなる接着剤、塗布剤を塗布するにあたって固体表面との接着性を改良するための表面処理された積層体を製造する方法に関する。

5 近年工業の発達につれて無機物固体、有機物固体を問わず、それらの固体表面上に各種有機物特に合成樹脂を溶液、エマルジョンあるいは熔融状態で塗布あるいは接着し、塗膜を形成させるか、または他の固体と接着させることが多くなつた。その際固体と塗布剤との間の易接着化方法として種々のものが採用されているが、必ずしも充分ではなく次に述べるような種々の大きな欠点を内包している。

たとえば、化学処理においては一般にいわれるエッチングをするため固体表面が著しく粗れを呈し、とくにフィルムのように高い透明性を求める場合には、この粗面化による透明性の低下は重大な支障を来す。グラフト重合も一般に殆どのものにはグラフトせず、たまたまグラフトしても、必ずしも期待とおりの効果があがらず且つ実際、放射線などを用いるグラフトが多いため、操作がむずかしく、コスト高にもなつて一般には使われない。

物理的処理も一般に表面を粗くする方法からなり、上記の化学エッチング処理に似た欠点を有する。しかも易接着化の効果は、とくに表面を少々粗くしたり、酸化する程度の火炎や熱処理では実質的に殆んどない。

電気的処理ではコロナ放電処理がもつとも知られている。この方法は簡単であるが、ポリプロピレンやポリエチレンの如く、もともとときわめて接着性の乏しい合成樹脂の接着性改良には僅かでも接着力が向上することによつてたとえば軽量物の包装用シーラントの如き低接着力で満足できる用法などには利用できるが、これらよりやや接着力があるポリエチレンテレフタレートなどには殆んど全く実質的な向上が期待できない。また、たとえば合成高分子固体物質にもその化学構造などに

(2)

特公 昭52-23986

3

よる選択性があり、まして無機質固体や、無機質と有機質の複合固体などに対しては、全く易接着化の効果がないか或いは効果が実質的にない状態になる。

その他の電氣的表面処理も、種々提案されているが、まだ工業的に本格的な利用がなされておらず効果が少いか或は実現性に困難な問題点が多い。

アンダーコーティングは周知の通り、他の樹脂を予め固体上に塗布するので、それだけ手間がかかり、種々の実用用法にマッチし、弊害を生み出さないアンダーコーティング剤を選択することはむづかしく、且つもともと接着力の乏しい固体の表面に画期的な接着力を与えるアンダーコーティング剤は乏しい。

本発明は、これら従来の易接着化固体表面処理に対して画期的な効果と、簡便な装置、技術で易接着化処理を与えることができる。

本発明は次の方法によつてその目的を達成することができる。すなわち本発明は基体表面に直流スパッタリングあるいは直流重畳の高周波スパッタリングあるいは高周波スパッタリングにより銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、チタン、錫、鉛、バナジウム、タンタル、クロム、モリブデン、マンガン、鉄、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金のうち25の1種または2種以上の合金またはこれらの少くとも1種が主成分で上記以外の他の元素との混合からなる合金を重量平均厚みで0.5 Å ~ 100 Å 付着したのち、これに接着剤あるいは塗布剤を塗布することを特徴とする接着性の改良された積層体の製造方法に関する。

個々の詳細条件と範囲およびその理由を以下に述べる。

まず、本発明の表面処理（金属スパッタリング）を受ける固体は、主として有機化合物からなる接着剤・塗布剤との接着力に乏しい或は接着力を向上したい固体である。このうち有機質固体としては紙、ゴム、皮革、木材、竹材などの天然物に由来するものもある。このうちとくに紙および各種加工を施した紙、ゴム、皮革は本発明の効果が大きい。しかし、更に本発明の効果を高めしむる有機質固体として合成高分子樹脂がある。これらには、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレン共重合体、ポリブテン、ポリ-

4

4-メチルペンテン-1などのポリオレフィン樹脂、アイオノマー、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ弗化ビニル（ただしポリテトラフロロエチレンは効果がなく、本発明から除外する）、塩化ビニル、酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのビニル樹脂およびその共重合体樹脂、各種のポリメチルメタクリレートに代表されるアクリル樹脂、ポリスチレン、ABS樹脂、AS樹脂、各種のポリブタジエン、クロロプレン、クロロプレン共重合体などに代表される合成ゴム、ポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレートなどに代表されるポリエステル樹脂、ポリカーボネート、ポリイミドおよびポリアミド、イミド樹脂、フェノキシ樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフニレンオキサイド樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、またアセテート樹脂、セルローズ、セルロイドの再生樹脂、ポリブチドなどがあげられる。

また、フェノール樹脂、ホルマリン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化型ウレタン樹脂、熱硬化型アクリル樹脂、熱硬化型ポリエステル樹脂などに代表される熱硬化型樹脂などもあげられる。

本発明の対象となる被処理固体は、高分子樹脂としてこれら上記の樹脂に限定されないことはいうまでもない。またそれらの相互の複合物も用いられ、また他の固体の上に、これらの樹脂が被覆されていて、これらの被覆樹脂層に本発明の方法を適用することも可能である。

また、上記したように、これらの樹脂および他の有機物質も含めて、溶媒に溶かした溶液、エマルジョン、粉末などで塗装、コーティングした層上に本発明を適用することもできる。たとえば、ゼラチン膜上にさらに他の被覆層を形成する場合、該ゼラチン膜上に、本発明の方法を適用して金属をスパッタリングし、しかるのち、目的とする塗布物をコートし被覆することになる。

無機質固体としては各種の金属を対象とすることもできるが、金属は一般にそれほど接着性がとばしくないもので、対象としなくてもよいものもある。しかし勿論、本発明の方法を適用すれば効果があり、とくに接着力の不足な金属固体面上により接着力を示すスパッタ元素を付着させ、しかる

(3)

特公 昭52-23986

5

6

のちに接着・塗布処理することは有効である。また、金属の酸化物、その他の化合物に対しても適用できる。その他のセラミックスや陶器、アスベスト、ガラス、炭素製品などにも充分応用できる。

さらに、前述のように無機質固体と有機物固体の混成複合固体にも適用できる。たとえば無機物粒子を添加成型した合成樹脂成型品などにも適用できる。これらの対象とする固体の態様は、個々に列挙すれば非常に多いので、上記の例示の外は後述の実施例などで例示にかえる。

このような固体表面は本発明の主要構成部分であるスパッタリング処理を受けるに先立つて、必要ならば前述した各種の表面処理を含めて、各種の化学的表面処理、物理的表面処理、電気的処理の1種またはそれ以上を受けることはできる。これはたとえば本発明の易接着化のための表面処理の効果をさらに助けるためにおこなう必要がある場合もあるが、一般的には必ずしも必要ではなく、省略することもでき、省略することによつて易接着化の効果が大幅に減ずることは殆んどない。ただ、たとえば被処理固体面上の接着の妨げとなる各種の汚染物を除去したりすることによつて本発明をより効果あらしめる場合もあるので、適宜その場合場合によつて該前表面処理を採用すればよく、その採用を妨げるものではない。適当な組合わせによつては比較的より有効に働くことがあり、コロナ放電処理と本発明の金属スパッタリング、イオン衝撃処理と金属スパッタリングなどは効果のより発現する樹脂（たとえばポリオレフィン樹脂類）もある。

かくして選ばれた固体表面上に次に挙げる金属をスパッタリングし、しかるのち接着物、塗布物を被覆するのが本発明において重要である。金属としては、

銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、チタン、錫、鉛、バナジウム、タンタル、クロム、モリブデン、マンガン、鉄、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金などである。

これらの元素は、1種のみ単独で用いられるか、成はこれらの元素の2種以上が（たとえば合金などとして）同時に用いられてもよい。また上記の元素の1種あるいは2種以上が合計として主成分となる如き比率で上記以外の他の元素との混成となる混成物（合金）を用いてもよい。尚、上記

の元素を主成分とするという意味は上記の金属元素がスパッタリングした薄膜において実質的に、析出した前記の各種固体面および薄膜表面の半分以上をおおっていることである。スパッタリングは、スパッタリング効率が元素や化合物毎に異なるので該定義はスパッタリング前の試料の重量比や容積比では表わせない。強いて表わせば、スパッタリングした膜の中における容積比率が少なくとも上記の有効な金属元素群が合計として50%以上を占めることである。

これらの元素および混成元素は、前記した各種の固体面上に、直流スパッタリング、直流電流を重ねた高周波スパッタリングあるいは高周波スパッタリングによつて被着される。

スパッタリングの条件としてはある程度の真空下の放電を利用するので、封入ガスの種類と、ガス圧にもよるが、一般に雰囲気ガス圧は、

$10^{-1} \sim 10^{-5}$ Torr であり、対向する電極間の電圧は対向する試料～被着固体間の電極間距離（一般に10mm～50mm程度が使い易いが、これ以下、これ以上でも可能である）にもよるが、2KV～6KV程度が採用される。勿論これ以下でも、電極間距離と雰囲気圧力によつて可能であるので必ずしも該電圧範囲に限定されることはない。周波数は法的にこれらの装置では13.56MHzとなつてはいるが、これより低サイクル側、高サイクル側でも利用できる。

封入ガスは数多くの種類が有効であり、空気、水素、酸素、窒素などのガスでもよく、アルゴン、ヘリウム、キセノン、ネオン、クリプトンなどの不活性ガスでもよい。またその他の、たとえばアンモニア（ NH_3 ）などの電離するガスであれば有効である。

本発明の特徴は、これらの物質を上記の各種固体面上に上記の条件下であればいずれの場合でもスパッタリングしてよい。ただスパッタリング層の厚さについては例えば後記の第1表からもわかるようにスパッタリング層の厚さは重量平均厚さにて0.1Åあたりから始まり、2000Åにまで及ぶが最も効果的なのは0.5Åから100Åまでである。100Åまではスパッタリング金属は不連続な膜つまり島模様をなして付着しているが、厚さが100Åを越えると連続膜つまり島模様がなくなり、スパッタリング層の厚さが増加する割に

(4)

特公 昭52-23986

7

は接着効果があがらない。0.5 Åから100 Åの厚みに形成したのち、各種の天然および合成樹脂接着剤および塗料など、主として有機化合物からなる接着剤、塗布剤を塗布し、あるいは塗布後他の物質とさらに接着をすると、塗布層と、被接着固体あるいは被接着固体相互間のいずれにしても接着力が驚くべきことにきわめて激増したことである。つまり、既述のとおり従来の既知の各種の化学的、物理的、電気的処理では得られない被接着固体粗面化あるいは表面の大幅な改変を伴うことなく、卓越した接着力を与えることを見出したことである。さらに注目すべきことは、これらの金属元素の付着は金属の真空蒸着によつて、たとえば数100 Å厚み以上なら工業的に容易に、またそれ以下でも得ようと思えば得られるところの蒸着薄膜を各種の固体上に形成し、本法と同様に有機化合物からなる接着層、塗布層を接着形成したときに比べ、抜群の強力な接着性を与えることである。つまり単に真空蒸着によつて被接着固体上に規定量金属薄膜を形成し、しかるのち接着剤、塗布剤を塗布するのとは接着効果および接着の機能が根本的に異なることを見出したことである。

たとえば、ニッケルを直流スパッタリングでたとえば5 Åとか50 Å厚み付着させたポリエチレンテレフタレート（2軸配向フィルム）に対し、エポキシ接着剤をコーティングして塗膜を形成したときの接着力が180度方向の剝離に対し500 g/cm幅〜1 kg/cm幅有するのに対し、同様にニッケルをたとえば抵抗加熱法で同様厚みだけそれぞれ真空蒸着したときには該剝離力はわずか50 g/cm幅〜100 g/cm幅であり、これは該ニッケルを真空蒸着しなかつたときの該塗装接着層の剝離力と同じか、あるいはむしろ低下した値であるくらいである。これらの傾向はニッケル以外の金属の場合でも同様にあてはまり、詳細の一部を実施例によつて示した。

スパッタリングによつて被処理固体上にスパッタされた上記の元素金属層の上に形成される塗布層は天然物および合成樹脂接着剤、塗料である。たとえばこれらを例示すると、天然物ではゼラチン、ゴム接着剤、ニカワ、その他タンパク質接着剤、さらにはセルローズ系の接着剤でも有効である。

8

合成樹脂接着剤、塗布剤としては非常に数多くあり、たとえば合成ゴム系のもの、酢酸ビニル系のもの、（ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラールなども含む）ポリハロゲン化ビニル、アクリル系重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ニトロセルローズ、アセテートなどの変成セルローズ類、メラミン樹脂、尿素樹脂、尿素メラミン樹脂、フェノール樹脂、ホルマリン樹脂などがあり、これらは主として溶液またはエマルジョンなどの形で塗布・接着してつかわれるが、次のポリオレフィン系樹脂、（ポリエチレン、ポリプロピレンなど）アイオノマー、などを含めて熱溶解状態で塗布しても効果が出る。

上記の塗布・接着剤のうちでもとくに効果のあるのがエポキシ樹脂接着剤、塗布剤、ウレタン樹脂接着剤、塗布剤、メラミン樹脂接着剤、塗布剤、ゼラチンなどである。

また当然のことながら、これらの塗布剤は必ずしも単体の樹脂からのみ成っている必要はなく、共重合体であつてもよく、また混合ブレンド組成でもかまわない。さらに他の充填物、着色料や添加剤触媒、安定剤、促進剤、静電防止剤、感光剤、その他添加剤が含まれていることも妨げない。たとえば、磁性鉄粉などが混入された塗料や、ハロゲン化銀などの感光性粒子や、ジアゾ化合物などの感光性物質が混入された塗布物であつてもかまわない。むしろ本発明はこれら塗布物のように従来ベースフィルムなどとの接着性が乏しいために易接着化アンカーコーティングを他の樹脂で、いちど型成しなければならなかつたものが、本発明の方法をとることによつて著しく簡略化され、且つ、性能の効果が大きくなることによつて利得が得られるものであり、したがつて恰好の利用対象となるものである。写真フィルムの中には、たとえば銅、鉄類の如きものは感光性を阻害する元素として一般に入れているが、これら以外では必ずしも阻害せず無関係のものもあり、たとえば金、白金のように充分利用できるものがある。

実施例 1

2軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み25ミクロン）の上に亜鉛および錫を本発明の方法にしたがつてスパッタリングして付着し

(5)

特公 昭52-23986

9

た場合と、真空蒸着によつて付着した場合を比較した。まず、スパッタリングは直流スパッタリングをおこない電位の高い陽極側は金属製の水冷ドラムとし、この下に該フィルムをスパッタ量が規定厚みになるような速度で通過させた。しかし非常 5
にスパッタ厚みが厚い場合には速度が低速にすぎ
てフィルムに熱的な損傷を与えるので、とくに
500 Å以上の厚みでは、2回以上の積層スパッタ
リング付着をした。

対向する陰極側には亜鉛および錫の板（いずれ 10
も純度は99.99%以上）をつけ、該板は対向す
る上記ドラムの曲率を同じとして電極間間隔を均
一にした。電極間隔は一応、2.5 mmに固定し、
電圧は3KV、電流値は、陰極側の板の面積（幅
60 mm×長さ100 mm）に対し、60 mAとした。15

真空系内にはアルゴンガスをリークバルブによ
つて流入し、真空度を 10^{-2} Torr オーダーに
保つた。

尚、厚みが0.1 Å以下はフィルムの走行速度の
点から厚み制御するにはフィルムの引取速度が速 20
すぎるので、スパッタリング電流値を60 mA
より20 mAに落して試料を得た。

このようにして得た金属スパッタフィルムに対

10

しエポキシ樹脂中間体（シエル化学社製「エビコ
ート」872「商標」）およびポリアミド樹脂硬
化剤（セメダイン工業社製「セメダイン1500」
「商標」）を当量比2：1割合いでメチルエチルケ
トン：酢酸ブチル1：1（volume）混合溶剤に
溶かし、塗布厚みが乾燥後約2ミクロンになるよ
うに塗布した。塗布後、溶剤（キシレン）を
乾燥除去後、同じくスパッタ処理された上記フィ
ルム面同志を貼合わせ接着し、80℃にて一昼夜
キュアリングして剝離テストに供した。剝板はイ
ンストロンにより1cm幅試料、試長100 mmとし
て引張速度2.0 mm/minでしるべ、剝離力の平均
値で表わした。

一方、比較対称にした真空蒸着は試料をモリブ
デンルツボに入れ、該ルツボに通電加熱して真空
度を亜鉛については $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Torr 下、
アルミニウムについては 10^{-5} Torr にて、規
定厚み常法のフィルム半連続真空蒸着方式により
付着せしめた。

接着力の評価は、上記のスパッタリングの場合
と同じ方法を採用した。これらの結果を第1表にま
とめて示した。

(6)

特公 昭 5 2 - 2 3 9 8 6

11

12

第 1 表

(値は g/cm 幅の剝離接着力を表わした)

金属の種類 付着厚み 付着方法 (オンゲストローム)	亜鉛		錫	
	本発明法 (スパッタ リング) 接着力	真空蒸着法 接着力	本発明法 (スパッタ リング法) 接着力	真空蒸着法 接着力
0.05	60	—	50	—
0.10	150	—	100	—
0.5	300	—	350	—
1.0	500	—	600	—
3.0	700	—	800	—
10	700	—	750	—
50	500	40	550	70
100	400	30	500	60
500	200	30	300	55
1000	200	10	150	30
2000	100	0	100	20
3000	20	0	40	20
ブランク(付着なし)	50	50	50	50

第1表の結果から判るとおり、本発明の方法をとることによつて著しく接着力が向上することがわかる。しかしこれを真空蒸着法で得たものと比較すると明らかに本法は良好な接着力を示す。とくに蒸着法の場合比較的薄目の蒸着膜の場合でも接着力が得られず、とくに該金属膜とフィルム間の界面での剝離が多いようである。そして該蒸着膜が厚くなると接着力は微減し、とくに亜鉛では一般に蒸着する如き核剤の前蒸着がないので接着力がない。

尚、蒸着法においては 50Å 以下の薄膜は蒸着金属の溶融温度と状態および真空度の関係が、従来一般に蒸着する厚みの数 10mA (数 100Å)以上にしかうまくコントロールして蒸着することができず、つまり多くが蒸着しすぎないように低溶融温度且つ低真空下で薄膜蒸着することができず、比較することができなかつた。しかし上記の結果と傾向からみて、飛躍的に蒸着膜とベースと

の接着性が向上し、したがつて接着剤、塗布剤との接着力が向上するとは考えられない。

実施例 2

実施例1において封入ガスを空気、酸素、窒素、ヘリウムを入れたが、同様の傾向をもつ結果を得た。封入ガスの種類による差は実質的になかつた。

実施例 3

実施例1において、ポリエチレンテレフタレートフィルムのかわりに厚み 50μ のポリイミドフィルムを用いた。直流スパッタリングの条件は実施例1に準じ、スパッタリングする金属に錫、ニッケル、銀、亜鉛、クロム、銅、アルミニウム、パラジウム、金を選び各々 3Å 厚み付着した。これに酢酸ビニル塩化ビニル共重合体接着剤(小西機助商店製「ボンドK100」(商標))を厚み約 2ミクロン 接着し、同様に金属スパッタリングされた該フィルム面同志で接着した。

接着力は、無処理ブランクが $20\sim 30\text{g/cm}$

(7)

特公 昭 5 2 - 2 3 9 8 6

13

幅であつたのに対し、いずれも本発明の方法を採つたものは200~400 g/cm幅と大きい値を示した。

接着剤としてこれ以外に、プロピレン〜弗化エチレン共重合体FEPを厚み約5 μにデイスパージョンコートし、熱融着法で同様に処理面間の接着をしたところ、ブランク40 g/cm幅に対し300~500 g/cmを示し、良好であつた。

実施例 4

実施例1において、ポリエチレンテレフタレートフィルムおよびポリカーボネートフィルム、ナイロン6フィルムを用い、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、チタン、錫、鉛、バナジウム、タンタル、クロム、モリブデン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ロジウム、イリジウム、パラジウムを各厚み5 Å付着し、これに、前記の酢酸ビニル塩化ビニル共重合体接着剤を各厚み2~3 μ塗布し、同様に接着して剥離力をみたところ、ブランクの接着力に対して5~最高25倍の接着力を示した。とくにクロム、銅、ニッケルがよく、亜鉛、錫などがこれに続いた。

実施例 5

実施例4において実施例1の直流スパッタリングでなく、直流を500ボルト重畳し、13.56 MHzの高周波にて4KV印加して同様厚み、直流重畳の高周波スパッタリングした。結果は実施例4と大差なかつた。

実施例 6

ポリプロピレンの2軸配向フィルムを①そのまま、②コロナ放電処理してのち、ニッケルを実施例1の方法によつて厚み3 Å付着し、エチレン〜酢酸ビニル系接着剤にて処理面間の熱融着(厚み約5 μ)をしたのち剥離力を調べた。

接着力は①においてはブランクが40 g/cmであつたのが、400 g/cmに向上し、②においては200 g/cmが500 g/cmへと向上した。

実施例 7

銅箔はプリント回路などにおいて有用であるが、そのままの形ではプラスチックフィルムとは接着力が弱く、問題がある。そこで実施例1の方法で、厚み30 μの無表面処理の無電解銅箔(ただしトリクレンで表面清浄化してある)上、アルミニウムおよびパラジウムを厚み5 Åスパッタリングし、同様にパラジウムを厚み3 Åスパッタ付着し

14

た。ポリエチレンテレフタレートフィルムおよびポリアミドイミド共重合フィルム面と、線状飽和ポリエステル樹脂接着剤(東洋紡社製"エステルレジン" #30「商標」)にて、厚み約5 μになる如く、熱溶着して接着剥離力をしらべた。

フィルムおよび銅箔とも無処理の場合は僅か約100 g/cm幅の接着力で、フィルム側にパラジウムをスパッタリングしたもののみでも250 g/cm幅であつたものが、銅箔およびフィルムともに該スパッタ処理したものは驚くべきことに、1 kg/cm~1.5 kg/cm幅に向上した。

実施例 8

実施例6において、銅箔の代りにガラスの薄膜(厚み約10 μ面積60 cm²)を用い、該ガラスフィルム表面を直流部を300ボルト重畳した。高周波部電圧4.5KVの高周波(1356 MHz)によるいわゆる逆スパッタリングによつてガラスフィルム表面のスパッタエッチングを約1秒間、電流値を50 mAにておこなつたのち、同様にアルミニウムおよびパラジウムをスパッタリングし実施例6と同じフィルムを同様に接着した。接着力はスパッタエッチングしないガラスとパラジウムスパッタリングしたフィルム間の接着力が80 g/cmで、スパッタエッチングしたガラスとスパッタリングしたフィルム間が250 g/cmであつたのに対し、双方とも上記金属スパッタリングしたものは800 g/cm~1 kg/cmと飛躍的に向上した。

実施例 9

本発明の場合(A)

2軸配向ポリエチレンテレフタレートの厚み25 μのフィルム上に、Niを厚み2 Å実施例1の方法にて直流スパッタリングした。該スパッタリング面に次の組成の磁性粉が混在した磁気テープ塗料をコーティングした。

r-Fe ₂ O ₃ 粒子	30 % (wt)
ウレタン変性ポリエステル樹脂(日本ポリウレタン社製"ニッポラン" 3004「商標」)	8 % (")
トリメチロールプロシとヘキサメチレンジイソシアネート付加物(日本ポリウレタン社製"コロネート" HL「商標」)	3.5 % (")

(8)

特公 昭 5 2 - 2 3 9 8 6

15

カーボンブラック 1 % (wt)
分散剤 極少量
溶剤 (酢酸ブチル : 酢酸
エチル : トルエン 2 : 1 : 約 5 7.5 % (")
1 : vol 比)

これらの組成の乳液をボールミルで48時間分散粉砕後グラビアロールコーターにより厚み12μになるようにコートし、予備時乾燥後、カレンダー加工で厚み8μとなるようプレスした。プレス後60℃にて48時間キュアし試験に供した。

比較例の場合(B)

一方、上記のNi スパッタしたポリエチレンテレフタレートフィルム上に、日本ポリウレタン製ウレタンバインダーウレタン変性ポリエステル樹脂(日本ポリウレタン社製"ニツポラン"3002「商標」)とトリメチロールプロパンと2・4-トルエンジイソシアナート付加物(日本ポリウレタン社製"コロネート" L「商標」)を70部対30部を混合し、酢酸エチル : 酢酸ブチル 1 : 1 (vol) 液にて厚み約0.1μコートキュアした。該コートドポリエステルフィルム上にさらにNi を同じ手法で同じ厚みにスパッタリングして、上記の磁気粉塗料を同様にコートして接着力を比較した。

接着力は酢酸ビニル塩化ビニル共重合体接着剤を該磁性層に裏打ちし、これにさらに塩化ビニルの厚物フィルムを裏打ちして強力な接着を形成して実施例1と同様に剝離接着力を測定した。

まず、上記のNi スパッタリングをしないで磁性粉塗料をコーティングし、キュアしたものは接着力が50~100g/cm程度で、セロファン粘着テープでも容易に剝離した。

しかし、ポリエステルフィルムにNi をスパッタリングした後磁性粉塗料をコートした(A)の場合は接着力が700~900g/cmとなり、セロファン粘着テープおよびセロファン粘着テープよりもはるかに粘着力の強い日東電工社製の粘着力の強いポリエステルフィルム粘着テープでも全く剝離を示さず、既存のビデオテープより接着力が大きかった。さらに(B)の場合は、接着力が1kg/cm以上で、15kg/cm程度にまで達したようで前記の酢酸ビニル塩化ビニル共重合体接着剤の接着力ではスケールオーバーして測定不可能であつた。

16

実施例 10

2軸配向ポリエチレンテレフタレートおよびトリアセートのそれぞれ125ミクロン厚みのフィルム上に、銀を厚み2Å直流スパッタリングして付着した。この銀スパッタ面に、次の組成からなる銀塩感光乳剤を塗布した。

A液 (70℃)	蒸留水	33 cc
	ゼラチン	2 g
	KBr	8 g
	KI	0.3 g
B液 (約68℃)	蒸留水	100 cc
	硝酸銀	10 g
C液 (70℃)	蒸留水	30 cc
	ゼラチン	18 g

常法により、AとB液を混合熟成し、さらにC液を加えて冷却凝固し、さらに熟成をおこなったのち、100cmあたり3.5cc該塗液を塗布し乾燥して写真フィルムとなした。該写真フィルム層の接着力は各種の粘着テープなどでは剝離せず良好であつた。

一方、銀をスパッタリングせず無処理のポリエステルフィルム、トリアセートフィルムはいずれもセロファン粘着テープで容易に剝離した。

尚、銀塩を添加せず、ゼラチンを主成分としたSubbingだけでも同様に接着力増加の効果があり、充分写真フィルムの利用が可能なることを示した。

実施例 11

本発明の場合(A)

実施例7の無電解メッキして得た銅箔(厚さ30μ)を使用してその表面に銅を5Åスパッタリングした。これに接着剤を有するフィルムとして線状飽和ポリエステル樹脂接着剤(東洋紡社製"エステルレジン" #30「商標」)を介してパラジウムを5Åスパッタリングした二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを使用し、該接着剤層を、前記した銅を5Åスパッタリングした銅箔に重合し、熱溶解した。剝離接着力は700g/cmを示した。

比較例の場合(B)

実施例7の無電解メッキして得た銅箔(厚さ30μ)を使用して、その表面には何等スパッタ

-132-

BEST AVAILABLE COPY

(9)

特公 昭52-23986

17

リング加工せず、そのままこれに前記(A)の場合と同じ接着剤塗布ポリエチレンテフタレートフィルムを重合し、熱溶解した。剥離接着力は250 g/cm幅を示したに過ぎず、同一金属を、メッキした場合とスパッタリングした場合とは全くその5
の接着力を異にすることがわかる。

以上の如き各実施例において一般に、本発明の元素のスパッタリングはきわめて薄膜で充分よいことがわかるが、これらの極薄膜の厚み決定は、フィルムなどにおいてもある程度多量面積を採取し酸、アルカリで溶解し、蒸発乾固後、ポーラログラフ、キレート滴定発色後比色分析する方法を採つても充分定量できる。また、蛍光、X線分析および放射化分析をすれば少量の試料にてさらに

18

高精度な定量分析ができる。付着厚みは一般の文献値にある金属の比重で、付着重量を除して平均厚みを算出する重量平均厚みですべてを表わしたものである。

引用文献

薄膜工学ハンドブック 神山雅英代表著作 昭39. 5. 25 第1~159頁 株式会社オーム社発行
ライニング便覧 金属表面技術協会ライニング部会編集 昭36. 4. 30 第310~311頁 日刊工業新聞社発行